

磷对土壤 As (V)固定与活化的影响^①

周娟娟¹ 高超^{1*} 李忠佩² 王登峰¹

(1 南京大学城市与资源学系 南京 210093; 2 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要 P 和 As 的化学性质相近, 在土壤中存在竞争吸附的关系, 因而土壤中 P 浓度增加可能会影响 As 的固定和活化。本文通过等温吸附和浸提实验, 模拟施 P 对黄棕壤中 As 固定和活化的影响。实验结果表明, 提高溶液 P 浓度能够减少土壤对 As 的吸持能力, 并增加 As 从土壤中的解吸量。在 P 浓度较低的情况下, 这种影响尤其显著, As 的解吸量与 P 浓度成极显著的线性相关关系。因此, 不能忽视施用 P 肥对土壤 As 活化和迁移的影响。持续增加溶液的 P 浓度时, 这种影响的程度逐渐减弱, 可能与土壤中存在不同类型的吸附位有关。

关键词 磷; 砷; 吸附; 活化

中图分类号 S153.2

我国有多种成因的 As 富集土壤分布^[1], As 污染导致的各种毒害现象也已在许多地区显现^[2], 研究环境条件变化对土壤中 As 迁移活化的影响具有重要意义^[3-5]。P 和 As 在元素周期表中同属第 5 主族, 化学性质十分相似, 在土壤中以相同的机理被吸附^[6]。PO₄³⁻ 和 AsO₄³⁻ 之间存在的竞争吸附关系必然对 As 的活化和迁移产生影响。有研究者指出, 大量施用 P 肥导致的 As 活化可能是恒河三角洲大规模地下水 As 污染的重要原因之一^[7]。我国学者的研究结果也直接或间接地证明了施 P 能影响 As 的生物活性^[8-9]。我国的 P 肥用量不断增加, 农田生态系

统的 P 普遍呈现盈余^[10], 在此背景下研究外源 P 对 As 迁移转化的影响很有必要, 但目前这方面的实验研究还比较缺乏。本文通过等温吸附和浸提实验结果, 模拟施 P 对黄棕壤中 As 固定和活化的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试黄棕壤采自江苏省宜兴市, 为耕作土壤的表层 (0~15 cm)。土样风干后过 2 mm 筛, 以供测定相关理化参数和进行实验。土壤 As 含量为 10.5 mg/kg, 其他基本理化特征见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性状

Table 1 Selected properties of the tested soil

pH	土壤颗粒组成 (g/kg)			游离氧化铁 (g/kg)	有机质 (g/kg)	速效 P (mg/kg)
	1~0.05 mm	0.05~0.002 mm	< 0.002 mm			
5.4	74	667	259	2.39	9.23	12.9

1.2 等温吸附实验

称取 5 g 土壤于 100 ml 塑料离心管中, 分别加入含 As 量为 12.5、25、50、100 和 200 mg/L 的 Na₃AsO₄ 溶液 50 ml, 于 (25 ± 1) °C 条件下在气浴恒温振荡机中振荡 2 h, 放置 8 h 后再次振荡 2 h, 过滤后测定平衡溶液的 As 浓度, 根据平衡溶液 As 浓度的变化计算土壤的吸 As 量。同时进行另外 4

组平行实验, 在 Na₃AsO₄ 溶液中加入 KH₂PO₄, 分别使溶液中的 P 含量为 12.5、25、50 和 100 mg/L, 以对比不同 P 浓度下土壤对 As 的吸持能力的影响。

1.3 浸提实验

浸提实验 1: 在 1 kg 过 2 mm 筛的供试土壤中加入 16 mmol/L 的 Na₃AsO₄ 溶液 250 ml, 相当于 1 kg 土中加 As 300 mg, 以此制备 As 污染土壤。充分拌

①中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-417) 资助。

* 通讯作者 (chgao@nju.edu.cn)

匀后在室温下自然风干。风干过程中经常翻动土样,以进一步混匀。风干后每千克土样中再加入 250 ml 的去离子水使之湿润,再至风干。如此反复 3 次,40 天后进行浸提实验。浸提方法是称取 2.5 g As 污染土壤于 100 ml 塑料离心管中,分别加入含 P 量为 0、50、100、200 和 400 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液,于 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下在气浴恒温振荡机中振荡 2 h,过滤后测定溶液中的 As 浓度。

浸提实验 2: 取上述 As 污染土壤 4 份,分别以土液比 4:1 加入不同浓度的 KH_2PO_4 溶液,使每千克土中加入的 P 分别为 50、100、200 和 400 mg。培养 2 周(其间用去离子水湿润 1 次)后,以 0.01 mol/L CaCl_2 溶液提取风干土壤中的 As,浸提方法同上。

1.4 As 的测定方法

土壤提取液以及等温吸附获取的平衡溶液中的 As 浓度均采用氢化物发生-原子荧光光谱法测定。

2 结果与讨论

2.1 P 对土壤 As 吸附的影响

等温吸附实验结果表明,在不加 P 的情况下,当外加 As 的浓度较低 ($<200 \text{ mg/L}$) 时,土壤吸附 As 的过程可以较好地用 Langmuir 方程描述 ($r = 0.995^{**}$, $P < 0.01$)。而当外加 As 的浓度达到 200 mg/L 时,则不能用 Langmuir 方程拟合。且当外加 As 的浓度逐渐增加时,土壤吸 As 量先是迅速增加,但在 As 浓度达到 50 mg/L 时其增势趋缓,而外加 As 的浓度由 100 mg/L 增加到 200 mg/L 时,土壤吸 As 量增加的速度又开始变大(图 1, P0 处理),其他加 P 处理也存在类似的趋势,说明土壤吸持 As 的机理比较复杂。前面吸 As 量增加由大变小的趋势可能与土壤固相表面的吸附位逐渐饱和有关,而后面吸 As 量增加由小变大的趋势可能是因为随 As 浓度的提高,溶液离子强度大大增加,从而加速了 AsO_4^{3-} 由表面进入土壤固相内部的过程。当外加 As 溶液的浓度较高时,吸附过程不能用 Langmuir 方程拟合的现象也可能与此有关。

在 Na_3AsO_4 溶液中加入不同浓度的 KH_2PO_4 时,可使土壤对 As 的吸持能力发生明显的变化。总体上,溶液中 P 的浓度越高,土壤对 As 的吸持能力越弱,这在外加 As 的浓度较低 ($<100 \text{ mg/L}$) 时表现得更加明显(图 1),说明提高溶液的 P 浓度能够减小土壤对 As 的吸持能力。

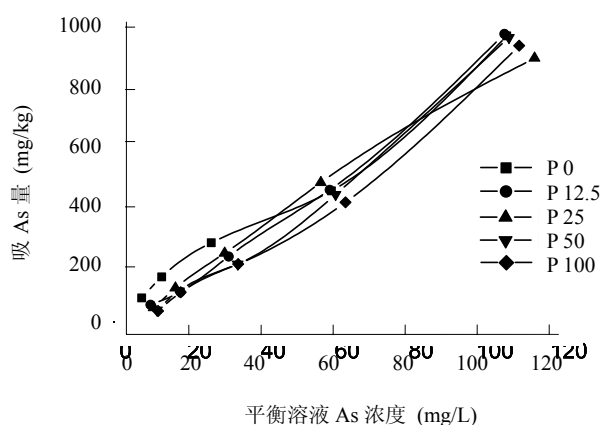


图 1 不同 P 浓度下的 As 等温吸附曲线

Fig. 1 As-sorption isotherm under different P concentrations

图 2 是当外加 As 的浓度为 12.5 mg/L 时,溶液 P 浓度变化对土壤吸 As 量的影响,由图 2 可见,当 P 浓度较低 ($<50 \text{ mg/L}$) 时, P 浓度增加对土壤吸 As 能力的影响较大,如溶液 P 浓度从 0 mg/L 增加到 12.5 mg/L 时,土壤吸 As 量从 81.2 mg/kg 变为 57.4 mg/kg,减少了 23.8 mg/kg。而当溶液 P 浓度继续增加时,土壤吸 As 量减少的趋势逐渐减缓,如溶液 P

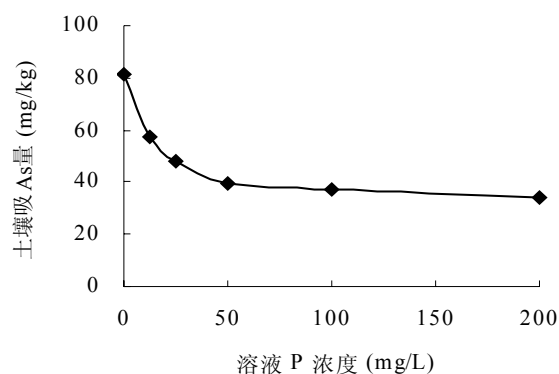


图 2 P 浓度变化对土壤吸 As 量的影响

Fig. 2 Effect of P concentration on As

浓度从 50 mg/L 增加到 200 mg/L 时,土壤吸 As 量从 39.5 mg/kg 减少到 34.4 mg/kg,只减少了 5.1 mg/kg。说明当溶液 P 浓度较高时, P 浓度的增加对土壤吸 As 能力的影响减少。Goh 等人^[11]利用热带土壤进行的研究也得到类似的结果,即低浓度水平上增加磷酸盐浓度能够显著降低土壤对 As (V) 的吸附,而溶液磷酸盐浓度超过 3 mmol/L 后则几乎没有影响。由于土壤中 Fe、Al 矿物对 P 的吸附能大于 As^[12],按理说在溶液 P 浓度不断提高的情况下,

土壤对 As 的吸附能力也应该是持续快速降低的。高浓度 P 对土壤吸附 As 能力影响减弱的结果表明, P 与 As 在土壤中的竞争吸附机理是非常复杂的, 可能与土壤中存在不同类型的吸附位有关。即 AsO_4^{3-} 和 PO_4^{3-} 的竞争吸附主要发生在非专性吸附位上, 而一些专性吸附位对 AsO_4^{3-} 和 PO_4^{3-} 的吸附是有选择性的, 在这些位置上基本上不发生 AsO_4^{3-} 和 PO_4^{3-} 的竞争吸附^[13]。

2.2 P 对土壤 As 活化的影响

图 3 是利用不同浓度的 KH_2PO_4 溶液提取 As 污染土壤所得的结果。总的来说, 随着 P 浓度的提高, As 的提取量逐渐增加。由图 3 可见 As 浸提量的变化同样可以分为两个阶段, 即当浸提液 P 浓度较低 ($<100 \text{ mg/L}$) 时, As 的浸提量随 P 浓度的提高迅速增加; 而当浸提液 P 浓度 $>100 \text{ mg/L}$ 时, As 浸提量增加的势头逐渐趋缓。

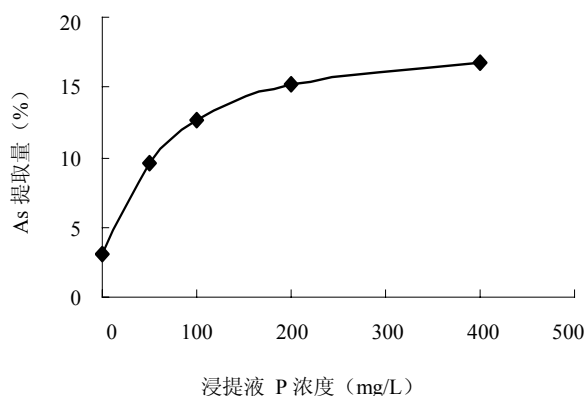


图 3 P 浓度变化对 As 浸提量的影响

Fig. 3 Effect of P concentration on amount of extracted As

浸提实验 2 的目的是为了进一步了解 P 对土壤 As 活化的影响, 与浸提实验 1 不同的是 P 是事先以 KH_2PO_4 溶液的形式加入土壤中的, 培养 2 周后, 以 $0.01 \text{ mol/L CaCl}_2$ 溶液提取风干土壤中的 As。而且加入 P 的数量比浸提实验 1 要小, 以浸提时的土液比 1:20 计, 相当于溶液中的 P 浓度分别为 2.5、5、10 和 20 mg/L (未考虑培养期间土壤对 P 的固定)。实验结果表明, 在 P 浓度较小的情况下, 提取的 As 的数量与土壤加 P 量成线性相关关系 (图 4)。二者之间关系可以用线性方程表达: $Y = 0.013X + 5.23$, $R^2 = 0.9999^{***}$ ($P < 0.001$), 式中: Y 为 As 浸提量 (mg/kg); X 为土壤加 P 量 (mg/kg)。

根据该方程可知, 在本实验条件下土壤加 P 量

每提高 100 mg/kg , As 浸提量可以增加 1.3 mg/kg 。由此可见, 由于 P 和 As 在土壤中存在竞争吸附的关系, 施用 P 肥会对污染土壤中 As 的活化产生显著的影响, 从而增加 As 的生物有效性并促进 As 向地下水的迁移。

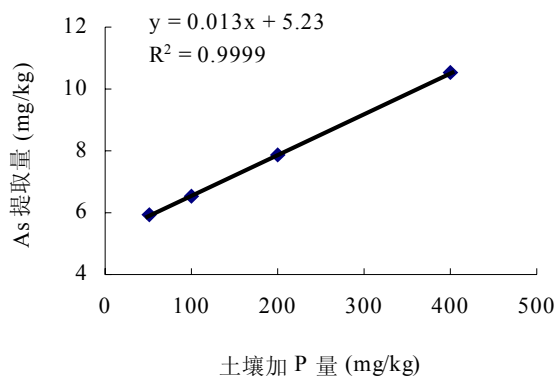


图 4 P 浓度变化对 As 浸提量的影响

Fig. 4 Effect of P concentration on amount of extracted

3 结论

吸附和浸提实验结果表明, 由于 P 和 As 在土壤中存在竞争吸附的关系, P 浓度变化影响土壤中 As 的吸持和解吸能力, 提高溶液 P 浓度能够减少土壤对 As 的吸持能力, 并增加 As 从土壤中的解吸量。在 P 浓度较低的情况下, 这种影响尤其显著, As 的解吸量与 P 浓度成极显著的线性相关关系。因此, 施用 P 肥可能会对污染土壤中 As 的活化产生显著的影响, 从而增加 As 的生物有效性并促进 As 向地下水的迁移。持续增加溶液的 P 浓度时, 这种影响的程度逐渐减弱, 可能与土壤中存在不同类型的吸附位有关。

参考文献

- 徐红宁, 许嘉琳. 我国神异常区的成因及分布. 土壤, 1996, 28 (2): 80 ~ 84
- 侯少范, 王五一, 李海蓉, 杨林生. 我国地方性砷中毒的地理流行病学规律及防治对策. 地理科学进展, 2002, 21 (4): 391 ~ 400
- Purnendu B, Archana S. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in subsurface environment. Water Research, 2002, 36: 4916 ~ 4926
- Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and

- arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 1998, 209: 27 ~ 39
- 5 陈静, 王学军, 朱立军. pH 对砷在贵州红壤中的吸附的影响. *土壤*, 2004, 36 (2): 211 ~ 214
- 6 Roy WR, Hassett JJ, Griffin RA. Competitive interactions of phosphate and molybdate on arsenate adsorption. *Soil Sci.*, 1986, 142: 203 ~ 210
- 7 Acharyya SK, Chakraborty P, Lahiri S, Raymahashay BC, Guha S, Bhowmik A. Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*, 1999, 401: 545 ~ 547
- 8 陈同斌, 范稚莲, 雷梅, 黄泽春, 韦朝阳. 磷对超富集植物蜈蚣草吸收砷的影响及其科学意义. *科学通报*, 2002, 47 (15): 1156 ~ 1159
- 9 张广莉, 宋光煜, 赵红霞. 磷影响下根际无机砷的形态分布及其对水稻生长的影响. *土壤学报*, 2002, 39 (1): 23 ~ 28
- 10 Shen RP, Sun B, Zhao QG. Spatial and temporal variability of N, P and K balances for agroecosystems in China. *Pedosphere*. 2005, 15 (3): 347 ~ 355
- 11 Goh KH, Lim TT. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: Effect of reaction time, pH and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 2004, 55: 849 ~ 859
- 12 Hingston FJ, Posner AM, Quirk JP. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Science*, 1972, 23: 177 ~ 191
- 13 Smith E, Naidu R, Alston AM. Chemistry of inorganic arsenic in soils II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.*, 2002, 31: 557 ~ 563

EFFECT OF PHOSPHORUS ADDITION ON SOIL ARSENIC ADSORPTION AND MOBILIZATION

ZHOU Juan-juan¹ GAO Chao¹ LI Zhong-pei² WANG Deng-feng¹

(1 *Department of Geography, Nanjing University, Nanjing 210093;*

2 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Abstract Arsenic and phosphorus are similar in chemical properties and compete with each other for sorption sites in soil. Effect of phosphorus on adsorption of arsenate in yellow-brown soil was evaluated in a batch experiment. Solutions different in P concentration were also used to extract As from the As contaminated soil. The results showed that when P concentration was low, the rise in P concentration might significantly reduce As adsorption but increase As extraction from the soil. When P concentration further increased, the changes in As adsorption and desorption became not so distinct. Sorption of As (V) even in the presence of high concentrations of P may be attributed to presence of sorption sites specific for As (V) and P and other sites that are common for both. Results of this study indicate that application of phosphate-containing fertilizer to As-contaminated soils may increase soil As solubility, phytoavailability and potential of leaching to groundwater.

Key words Phosphorus, Arsenic, Adsorption, Mobilization